

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-200149

(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.CI.

C08L 75/00
C09C 3/10
C09D 5/00
C09D 11/02
C09D 17/00
C09D175/00
// C08G 18/00
C08G 18/80

(21)Application number : 05-250079

(22)Date of filing : 09.09.1993

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(72)Inventor : TANAKA MASAHIKO
OISHI HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 04283765 Priority date : 28.09.1992 Priority country : JP

(54) WATER-BASED PIGMENT DISPERSION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide the subject dispersion composed of a pigment and a water-based urethane resin and having improved dispersion stability of the pigment and remarkably improved water-resistance of coating film compared with conventional dispersion when used as a colorant for water-paint or water-based printing ink.

CONSTITUTION: The objective dispersion is composed of (A) a pigment and (B) a water-based urethane resin and contains 0.1–10 pts.wt. of the component B based on 1 pt.wt. of the component A. The component B is produced preferably by reacting an active hydrogen-containing compound such as a 2–6C branched or straight-chain alkanediol adipate and/or phthalate diol or 1,4-butanediol with a compound having active hydrogen and hydrophilic group such as α, α-diol propionic acid and an organic polyisocyanate such as 2,4-tolylene diisocyanate, subjecting the obtained prepolymer having hydrophilic group to a treatment to form anion or cation and dissolving the product while extending the chain with water and/or a polyamine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.07.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3347840

[Date of registration] 06.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. **** shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The watercolor pigment dispersing element whose (B) it consists of a pigment (A) and aquosity urethane resin (B), and is 0.1 to 10 times to the weight of (A).

[Claim 2] The dispersing element according to claim 1 this whose hydrophilic-group content it is water-soluble urethane resin with which (B) consists of an urethane prepolymer (b) which has a hydrophilic group, and is 0.1 - 20 % of the weight based on the weight of (b).

[Claim 3] The dispersing element according to claim 1 or 2 which is resin which capped a part of NCO radical of (b), and was manufactured by monoalcohol and/or monoamine so that (b) consisted of a NCO end urethane prepolymer which has a hydrophilic group, it might be water-soluble urethane resin with which (B) comes to carry out chain expanding of the ** (b) by water and/or polyamine and the number of average functional groups of (B) might become less than two.

[Claim 3] claims 1-3 whose (B) is resin which has an anion radical -- either -- the dispersing element of a publication.

[Claim 5] claims 1-4 whose (B) is resin which has a carboxyl group -- either -- the dispersing element of a publication.

[Claim 6] claims 1-5 which are the objects for the coloring agents of a water paint or aquosity printing ink -- either -- the dispersing element of a publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. **** shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The watercolor pigment dispersing element whose (B) it consists of a pigment (A) and aquosity urethane resin (B), and is 0.1 to 10 times to the weight of (A).

[Claim 2] The dispersing element according to claim 1 this whose hydrophilic-group content it is water-soluble urethane resin with which (B) consists of an urethane prepolymer (b) which has a hydrophilic group, and is 0.1 - 20 % of the weight based on the weight of (b).

[Claim 3] The dispersing element according to claim 1 or 2 which is resin which capped a part of NCO radical of (b), and was manufactured by monoalcohol and/or monoamine so that (b) consisted of a NCO end urethane prepolymer which has a hydrophilic group, it might be water-soluble urethane resin with which (B) comes to carry out chain expanding of the ** (b) by water and/or polyamine and the number of average functional groups of (B) might become less than two.

[Claim 3] claims 1-3 whose (B) is resin which has an anion radical -- either -- the dispersing element of a publication.

[Claim 5] claims 1-4 whose (B) is resin which has a carboxyl group -- either -- the dispersing element of a publication.

[Claim 6] claims 1-5 which are the objects for the coloring agents of a water paint or aquosity printing ink -- either -- the dispersing element of a publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a watercolor pigment dispersing element. It is related with the watercolor pigment dispersing element which is mixed with various drainage system resin solutions or dispersion liquid, and is used as a coloring agent of a coating or ink in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally as a watercolor pigment dispersing element for coloring agents, the thing which made water-soluble acrylic resin, a surfactant, etc. distribute a pigment is used.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the pigment sedimented during preservation, and since the coating which used these watercolor pigment dispersing elements had the bad water resisting property of a paint film, it had the blister and the problem which is easy to carry out **** injury generating of a paint film.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned problem should be solved. That is, this invention consists of a pigment (A) and aquosity urethane resin (B), and is a watercolor pigment dispersing element whose (B) is 0.1 to 10 times to the weight of (A).

[0005] In this invention, an inorganic pigment and an organic pigment are mentioned as a pigment (A). As an inorganic pigment, white pigments (a titanium white, a zinc white, a lithopone, white lead, etc.), Transparency white pigments (a calcium carbonate, a barium sulfate, calcium silicate, etc.), black pigments (carbon black, animal black, graphite, etc.) and a gray pigment (zinc dust --) red pigments (red ocher, minium, etc.), such as slate powder, and a brown pigment (umber --) yellow pigments (the chrome yellow and Zinc chromate --), such as ferrous-oxide powder and the Van Dyck tea Green pigments (chrome green, chromic oxide, kinky thread JIAN, etc.), such as yellow oxide of iron, blue pigments (ultramarine blue, Berlin blue, etc.), purple pigments (MARUSU purple, light opening cobalt purple, etc.), metallic flake pigments (aluminium powder, copper powder, bronze powder, etc.), etc. are mentioned. As an organic pigment, a natural organic pigment and a synthetic organic pigment are mentioned. A cochineal lake, a MADA lake, etc. are mentioned as a natural organic pigment. As a synthetic organic pigment, a nitroso pigment (the naphthol green Y, naphthol green B, etc.), A nitro pigment (Naphthol Yellow S, a pigment chlorin, RITORU fast yellow GG, etc.), A pigment color mold azo pigment (toluidine red, HANSA yellow, Naphthol AS - G etc.), the azo lake (Persia Orange and Ponceaux 2R --) made from water soluble dye the azo lake (lithol red --) made from poorly soluble colors, such as Bordeaux B Lakes made from basic dye, such as bone MARUN and the red lake C (fanal color etc.), The lake made from the acid dye of a base mold (an acid Green lake, peacock blue lake, etc.), xanthene lakes (eosine etc.) and an anthraquinone lake (an alizarin lake --) Pigments (indigo, argon yellow, etc.) from vat dye, such as a purpurin lake, phtalo SHINIAN pigments ([phtalo SHINIAN and] blue, phtalo SHINIAN Green, etc.), etc. are mentioned. They are used for these pigments for independent or two sorts or more, using together.

[0006] The aquosity urethane resin (B) in this invention is obtained by dissolving underwater the prepolymer (b) which consists of an active hydrogen content compound, a compound which has an active hydrogen radical and a hydrophilic group in intramolecular, and organic poly isocyanate and which has a hydrophilic group. As this active hydrogen content compound, macromolecule polyol, low-molecular polyol, and polyamine are mentioned, for example (for example, thing given in a JP,3-9951,A specification).

[0007] Things desirable as macromolecule polyol are polyether polyol and polyester polyol, and especially desirable things are the horse mackerel peat of branching of carbon numbers 2-6, or the alkane diol of a straight

chain, and/or phthalate diol. OH equivalent of macromolecule polyol -- usually 200-3000 -- it is 250-2000 preferably.

[0008] Things desirable as low-molecular polyol are 1,4-butanediol, 3-methyl pentanediol, 2-ethyl -1, 3-hexandiol, and trimethylol propane.

[0009] Things desirable as polyamine are a hexamethylenediamine, isophorone diamine, N-hydroxyl ethyl ethylenediamine, and 4 and 4'-diaminoethylmethane.

[0010] It is used for these active hydrogen content compound for a macromolecule polyol independent or macromolecule polyol, low-molecular polyol, and/or polyamine, usually using together.

[0011] As active hydrogen and a compound which has a hydrophilic group, to intramolecular Active hydrogen, an anion radical {anion radical, or an anion plasticity radical (it is what reacts with a base and forms an anion radical) in this case, it changes into an anion radical by neutralizing by the base to the middle or the back before an urethane-ized reaction -- a thing (for example, thing given in a JP,42-24192,B specification and a JP,55-41607,B specification) well-known as a compound containing} -- As active hydrogen and a compound which has the hydrophilic group of the Nonion nature to the thing (for example, thing given in a JP,43-9076,B specification) and intramolecular well-known as a compound which have active hydrogen and a cation radical in intramolecular A well-known thing (for example, thing given in JP,48-41718,B) is mentioned, and a thing desirable [among these] is a compound which has active hydrogen and anion radicals (a carboxyl group, sulfonic group, etc.) in intramolecular. In this, especially a desirable thing is a compound which has active hydrogen and a carboxyl group in intramolecular, and alpha and alpha-dimethylol-propionic-acid, alpha, and alpha-dimethylol butanoic acid etc. is mentioned as an example. .

[0012] The content of the hydrophilic group in (b) is usually 0.5 - 10 % of the weight preferably 0.1 to 20% of the weight to ** (b). At less than 0.1 % of the weight, if (B) of water solubility [content / of a hydrophilic group] is not obtained and it exceeds 20 % of the weight, the water resisting property of the paint film when considering as a coating or ink will fall.

[0013] As organic poly isocyanate, the thing of a publication is mentioned in a JP,3-9951,A specification. A thing desirable [among these] is 2, 4 and/or 2, 6-tolylene diisocyanate (TDI), 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), hexamethylene di-isocyanate (HDI), isophorone G SOIANETO (IPDI), 4, and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (hydrogenation MDI) and alpha and alpha, alpha', alpha'-tetramethyl xyllylene diisocyanate (TMXDI).

[0014] In manufacturing (b), various rates of an active hydrogen compound (active hydrogen and the compound which has a hydrophilic group are included in intramolecular), and the poly isocyanate are changeable, but an active hydrogen radical -- {, when carrying out chain expanding of OH, NH₂, and NH[(b) by water and/or polyamine and using alkanolamine - the equivalent ratio of the]} and the isocyanate radical which calculate only NH₂ or = NH as active hydrogen -- usually -- 1: (1.05-2) -- it is 1: (1.05-1.5) preferably.

[0015] The reaction approach of of the active hydrogen content compound (active hydrogen and the compound which has a hydrophilic group are included in intramolecular) of ** and the poly isocyanate which suited manufacturing (b) Each component After making the one-shot process made to react at once, or the part (for example, macromolecule polyol) and the poly isocyanate of a multistage method {active hydrogen content compound made to react gradually react and forming a NCO end prepolymer, the remainder of an active hydrogen content compound Which approach of approach} which is made to react and is manufactured may be used. 40-140 degrees C of synthetic reactions of (b) are usually preferably performed at 60-120 degrees C. Moreover, the above-mentioned prepolymer-ized reaction may be performed to isocyanate in inactive organic solvents (for example, an acetone, toluene, dimethylformamide, etc.), and may add this solvent after a reaction in the middle of a reaction.

[0016] the urethane prepolymer (b) which has the hydrophilic group from which the aquosity urethane resin (B) in this invention was obtained by the above-mentioned approach -- a well-known approach (the approach of neutralizing by the base in the case of an anion plasticity radical, and forming an anion radical --) After processing by the approach of neutralizing from the approach and acid which form a cation radical by the 4th class-ized agent in the case of a cation plasticity radical, and forming a cation radical, It is that from which aquosity urethane resin is obtained by dissolving underwater. Preferably ** (b) -- {-- (b) is limited to a NCO end prepolymer in this case -- having -- a well-known approach (the approach of neutralizing by the base in the case of an anion plasticity radical, and forming an anion radical --) In the case of a cation plasticity radical, after processing by the approach of neutralizing from the approach and acid which form a cation radical by the 4th class-ized agent, and forming a cation radical, it is obtained by dissolving underwater, carrying out chain expanding by water and/or polyamine.

[0017] As an approach of making the number of average functional groups of (B) less than two for example, the compound {monoalcohol (for example, a methanol --) which has one active hydrogen in intramolecular in

the synthetic phase of the above (b) the approach of using together butanol or **[REDACTED]** amine (for example, butylamine, dibutyl amine), (b) When carrying out chain expanding by the way with which (b) is limited to a NCO end prepolymer in this case}, and/or polyamine, the approach of using together monoamine (for example, a butylamine, ethanolamine, diethanolamine) is mentioned. If the number of average functional groups of (B) becomes two or more, since (B) obtained will become gel or the dispersibility of a pigment will worsen, it is not desirable. The number of average functional groups as used in the field of above is the average number of the NCO radical which contributed to the chain expanding reaction per monad in (B).

[0018] (B of the ratio of (A) and (B) in this invention) is 0.1 to 10 times to the weight of (A). Since (A) is not fully distributed for the ratio of (B) by less than 0.1 times, a stable watercolor pigment dispersing element is not obtained. On the other hand, if the ratio of (B) exceeds 10 times, the stability of a watercolor pigment dispersing element will not pose a problem, but since the concentration of (A) in a dispersing element becomes low, a water paint and the coloring function of aquosity printing ink fall. Usually, the watercolor pigment dispersing element which was excellent in stability and a coloring function at 10 or less times is obtained.

[0019] As an approach of mixing (B) with (A) and obtaining a watercolor pigment dispersing element, (A) is taught beforehand, (B) is taught beforehand and the approach of kneading (A) and (B) by package, the approach of blending (B) little by little and kneading it, or the approach of blending (A) little by little and kneading it is mentioned to ATORAIZA, a sand mill, 3 rolls, a ball mill, etc.

[0020] ***** such as aquosity resin, a color, an organic modifier, a stabilizer, a dispersant, a surfactant, a defoaming agent, antiseptics, an antifreezing agent, and a thickener, can be added to the watercolor pigment dispersing element of this invention if needed. The following are mentioned as these examples.

Aquosity resin: Acrylic, a vinyl acetate system, a vinyl chloride system or an urethane system emulsion, an SBR system, or an NBR system latex.

Color: Direct dye, reactive dye, or a metal complex color.

An organic modifier: Fluororesin powder, silicone resin powder, or urethane resin powder.

Stabilizer: A hindered phenol system, a hydrazine system, a phosphorus system, a benzophenone system, a benzotriazol system, an AKIZA rucksack acid anilide system, or a hindered amine system stabilizer.

Dispersant: Polyacrylic acid system dispersant.

Surface active agent: Nonionic surface active agents, such as an ethyleneoxide addition product of nonyl phenol.

Defoaming agent: A silicone system or a fluorine system defoaming agent.

Antiseptics: An organic nitrogen sulfur compound system or organic sulfur halogenated compound system antiseptics.

Antifreezing agent: Ethylene glycol, propylene glycol, etc.

Thickener: A cellulosic, a starch derivative, or poly vinyl alcohol.

[0021] Moreover, a cross linking agent can be added to the watercolor pigment dispersing element of this invention in order to improve the paint film engine performance further. As a cross linking agent, methylolizing and/or the urea by which alkoxy methylation was carried out, or amino resin [melamine resin [for example,]]; Pori epoxy compound [, for example, bisphenol A mold glycidyl ether, Hydrogenation bisphenol A mold glycidyl ether, ethylene GURIKO, or polyethylene-glycol glycidyl ether, The glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as a glycerol, trimethylol propane, and a sorbitol, A glycerol, trimethylol propane, To a sorbitol etc., alkylene oxide (carbon numbers 2-3) although it was made to add -- a glycidyl ether]; polyethylene urea compound (diphenylmethane-bis--4.4'-N.N'-ethylene urea etc.); poly isocyanate system compound (for example, 3 quantification object of IPDI and HDI etc. -- a phenol --) The poly isocyanate blocked by methylethyl ketoxime or epsilon caprolactam is mentioned.

[0022] Since it excels in pigment-content powder stability and the water resisting property of a paint film, the watercolor pigment dispersing element of this invention is suitably used as a coloring agent of a water paint or aquosity printing ink.

[0023]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to this. Below, the section shows the weight section and % shows weight %.

[0024] After it taught the polyethylene horse mackerel peat diol (number average molecular weight 2000) 162.0 section, the dimethylol-propionic-acid 47.6 section, the n-butanol 13.8 section, the IPDI176.0 section, and the acetone 400.0 section to the pressurization curing units which attached example of manufacture 1 thermometer, and the agitator and nitrogen gas permuted the system of reaction with them, it reacted at 80 degrees C under stirring for 7 hours, and the acetone solution of the NCO end urethane prepolymer of 2.68% of NCO% contents was obtained. The obtained acetone solution was cooled at 30 degrees C, and the triethylamine 35.9 section was added. Next, the water 742.9 section was added to this acetone solution, the acetone was removed at 50-60

degrees C under reduced pressure, 35.0% of solid content, viscosity 60cp / 12.water-soluble urethane resin 9 25-degree C section (C) was obtained.

[0025] After it taught the polyethylene horse mackerel peat diol (number average molecular weight 2000) 173.9 section, the trimethylol propane 6.6 section, the dimethylol-propionic-acid 47.6 section, the IPDI171.9 section, and the acetone 400.0 section to the pressurization curing units which attached example of manufacture 2 thermometer, and the agitator and nitrogen gas permuted the system of reaction with them, it reacted at 80 degrees C under stirring for 7 hours, and the acetone solution of the NCO end urethane prepolymer of 2.65% of NCO% contents was obtained. The obtained acetone solution was cooled at 30 degrees C, and the triethylamine 35.9 section was added. What dissolved the diethanolamine 20.0 section in the water 780.09 section next was added to this acetone solution, the acetone was removed at 50-60 degrees C under reduced pressure, and 35.0% of solid content, viscosity 230cp / 1200.water-soluble urethane resin 0 25-degree C section (D) was obtained.

[0026] After it taught the 7.4 sections, the trimethylol propane 5.1 section, the dimethylol-propionic-acid 17.9 section, the IPDI123.0 section, and the acetone 400 section to the sealing reaction vessel which attached example of manufacture 3 thermometer, and the agitator for the poly caprolactone diol (number average molecular weight 2000) 246.7 section and 1,4-butanediol and nitrogen gas permuted the system of reaction with it, it reacted at 80 degrees C under stirring for 7 hours, and the NCO end urethane prepolymer of 1.67% of NCO% contents was obtained. The obtained acetone solution was cooled at 30 degrees C, and the triethylamine 13.5 section was added. Next, the water 600.0 section was added to this acetone solution, the acetone was removed at 50-60 degrees C under reduced pressure, and 40.0% viscosity 350cp of solid content / 1000.urethane resin aquosity dispersing element 0 25-degree C section (E) was obtained.

[0027] The example 1 titanium-oxide 100 section, the (C) 30 section obtained in the example 1 of manufacture, and the water 70 section were blended, it kneaded with the ball mill, and the pigment dispersing element was obtained. After blending (E) obtained in this dispersing element 100 section in butyl cellosolve, Cymel 303 (the Mitsui Cyanamid make, methoxy-ized methylol melamine), and the example 3 of manufacture at a rate shown in Table -1, it mixed to homogeneity with the paint conditioner, and the water paint was obtained. The storage stability of this coating and the waterproof trial of a paint film were performed. The result is shown in Table -1.

[0028] The example diacid-ized titanium 100 section, the (D) 30 section obtained in the example 2 of manufacture, and the water 70 section were blended, and it kneaded with the ball mill. The water paint was hereafter created like the example 1, and the same trial as an example 1 was performed. The result is shown in Table 1.

[0029] The example of comparison 1 titanium-oxide 100 section, the KYARIBON L-400 (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, polycarboxylic acid mold pigment agent) 1.2 section, and the water 98.8 section were blended, it kneaded with the ball mill, and pigment ***** was obtained. The water paint was hereafter created like the example 1, and the same trial as an example 1 was performed. The result is shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
顔料分散体	100部	100部	100部
ブチルセロソルブ	2.5部	2.5部	2.5部
サイメル303	2.5部	2.5部	2.5部
製造例3で得た (E)	37.5部	37.5部	37.5部
塗料の安定性	良好	良好	不良
	顔料沈降なし	顔料沈降なし	顔料一部沈降
塗膜の耐水性	良好	良好	不良
	フクレなし	フクレなし	フクレあり
	つやびけなし	つやびけなし	つやびけあり

- [0031] Stability of a test-method coating: The coating was saved for 14 days at [redacted] degrees C, and visual observation of the existence of sedimentation of a pigment was carried out.
The water resisting property of a paint film: After it applied the coating to the tin plate so that desiccation thickness might be set to 20micro using a spray gun, and being burned for 10 minutes at 180 degrees C, visual observation of blistering on the front face of a paint film after immersion and the condition of luster was carried out for 30 days at 40-degree C warm water.
- [0032]
 - [Effect of the Invention] Since the watercolor pigment dispersing element of this invention is excellent in the sedimentation stability of a coating or the pigment under preservation of ink and it not only demonstrates the good coloring engine performance as a coloring agent of a water paint or aquosity printing ink, but it raises the water resisting property of a paint film remarkably, it is very useful industrially.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-200149

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 75/00	N F X	8620-4 J		
C 09 C 3/10	P C F	6904-4 J		
C 09 D 5/00	P P T			
11/02	P T F	7415-4 J		
17/00	P U J	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6 (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-250079	(71)出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成5年(1993)9月9日	(72)発明者	田中 正彦 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-283765	(72)発明者	大石 博 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(32)優先日	平4(1992)9月28日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 水性顔料分散体

(57)【要約】

【構成】 顔料と水性ウレタン樹脂からなる水性顔料分散体。

【効果】 水性塗料や水性印刷インキの着色剤として使用するとき、従来のものに比べ、優れた顔料分散安定性と塗膜の耐水性を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 頭料(A)と水性ウレタン樹脂(B)からなり、(A)の重量に対し、(B)が0.1~10倍である水性頭料分散体。

【請求項2】 (B)が、親水基を有するウレタンプレポリマー(b)からなる水溶性ウレタン樹脂であって、該親水基含量が(b)の重量に基づき0.1~20重量%である請求項1記載の分散体。

【請求項3】 (b)が、親水基を有するNCO末端ウレタンプレポリマーからなり、(B)が該(b)を水および/またはポリアミンで鎖伸長してなる水溶性ウレタン樹脂であって、かつ(B)の平均官能基数が2未満になるようモノアルコールおよび/またはモノアミンで(b)のNCO基の一部をキャップして製造された樹脂である請求項1または2記載の分散体。

【請求項4】 (B)が、アニオン基を有する樹脂である請求項1~3いずれか記載の分散体。

【請求項5】 (B)が、カルボキシル基を有する樹脂である請求項1~4いずれか記載の分散体。

【請求項6】 水性塗料または水性印刷インキの着色剤用である請求項1~5いずれか記載の分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水性頭料分散体に関する。さらに詳しくは、各種水系樹脂溶液もしくは分散液と混合して塗料やインクの着色剤として使用される水性頭料分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、着色剤用の水性頭料分散体としては、頭料を水溶性アクリル樹脂や界面活性剤などに分散させたものが一般に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの水性頭料分散体を使用した塗料は、保存中に頭料が沈降してきたり、塗膜の耐水性が悪いため塗膜のふくれや艶引けが発生しやすい問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果本発明に到達した。即ち本発明は、頭料(A)と水性ウレタン樹脂(B)からなり、(A)の重量に対し、(B)が0.1~10倍である水性頭料分散体である。

【0005】本発明において、頭料(A)としては、無機頭料および有機頭料が挙げられる。無機頭料としては、白色頭料(チタン白、亜鉛華、リトポン、鉛白など)、透明性白色頭料(炭酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウムなど)、黒色頭料(カーボン黒、動物性黒、黒鉛など)、灰色頭料(亜鉛末、スレート粉など)、赤色頭料(ベンガラ、鉛丹など)、茶色頭料(アンバー、酸化鉄粉、パンダイク茶など)、黄色頭料(黄

10

20

30

40

50

鉛、ジンククロメート、黄酸化鉄など)、緑色頭料(クロム緑、酸化クロム、ビリジアンなど)、青色頭料(群青、紺青など)、紫色頭料(マルス紫、淡ロコバルト紫など)、金属粉頭料(アルミニウム粉、銅粉、ブロンズ粉など)などが挙げられる。有機頭料としては、天然有機頭料および合成有機頭料が挙げられる。天然有機頭料としては、コチニール・レーキ、マダー・レーキなどが挙げられる。合成有機頭料としては、ニトロソ頭料(ナフトール・グリンY、ナフトール・グリンBなど)、ニトロ頭料(ナフトール・イエローS、ピグメント・クロリン、リトル・ファスト・イエローGGなど)、頭料色素型アゾ頭料(トライジン・レッド、ハンサ・イエロー、ナフトールAS-Gなど)、水溶性染料から作るアゾレーキ(ペルシャ・オレンジ、ポンサー2R、ボルドーBなど)、難溶性染料から作るアゾレーキ(リソール・レッド、ボーン・マルーン、レッド・レーキCなど)、塩基性染料から作るレーキ(ファナル・カラーなど)、塩基型の酸性染料から作るレーキ(アシッド・グリーン・レーキ、ピーコック・ブルー・レーキなど)、キサンタン・レーキ(エオシンなど)、アントラキノン・レーキ(アリザリン・レーキ、ブルブリン・レーキなど)、バット染料からの頭料(インジゴ、アルゴン・イエローなど)、フタロシニアン頭料(フタロシニアン・ブルー、フタロシニアン・グリーンなど)などが挙げられる。これらの頭料は、単独または2種以上を併用して使用される。

【0006】本発明における水性ウレタン樹脂(B)は、活性水素含有化合物と分子内に活性水素基と親水基を有する化合物と有機ポリイソシアネートとからなる、親水基を有するプレポリマー(b)を水中に溶解することにより得られるものである。該活性水素含有化合物としては、例えば、高分子ポリオール、低分子ポリオールおよびポリアミンが挙げられる(たとえば特開平3-9951号公報明細書に記載のもの)。

【0007】高分子ポリオールとして好ましいものはポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールであり、特に好ましいものは炭素数2~6の分岐または直鎖のアルカンジオールのアジペートおよび/またはフタレートジオールである。高分子ポリオールのOH当量は通常200~3000、好ましくは250~2000である。

【0008】低分子ポリオールとして好ましいものは、1,4-ブタンジオール、3-メチルベンゼンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールおよびトリメチロールプロパンである。

【0009】ポリアミンとして好ましいものはヘキサメチレンジアミン、イソホロジアミン、N-ヒドロキシリルエチルエチレンジアミンおよび4·4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンである。

【0010】これら活性水素含有化合物は、通常、高分

子ポリオール単独または高分子ポリオールと低分子ポリオールおよび／またはポリアミンと併用して使用される。

【0011】分子内に活性水素と親水基を有する化合物としては、活性水素とアニオン基〔アニオン基またはアニオン形成性基（塩基と反応してアニオン基を形成するもの）であり、この場合にはウレタン化反応前、途中または後に塩基で中和することによってアニオン基に変える〕を含有する化合物として公知のもの（たとえば特公昭42-24192号公報明細書および特公昭55-41607号公報明細書に記載のもの）、分子内に活性水素とカチオン基を有する化合物として公知のもの（たとえば特公昭43-9076号公報明細書に記載のもの）および分子内に活性水素とノニオン性の親水基を有する化合物として公知のもの（たとえば特公昭48-41718号公報に記載のもの）が挙げられ、これらのうち好ましいものは分子内に活性水素とアニオン基（カルボキシル基、スルホン酸基など）を有する化合物である。この中に特に好ましいものは、分子内に活性水素とカルボキシル基を有する化合物であり、具体例としては α , α -ジメチロールプロピオン酸、 α , α -ジメチロール酪酸などが挙げられる。。

【0012】(b)における親水基の含量は、該(b)に対し通常0.1～20重量%、好ましくは、0.5～10重量%である。親水基の含量が0.1重量%未満では水溶性の(B)が得られず、また20重量%を超えると塗料またはインキとしたときの塗膜の耐水性が低下する。

【0013】有機ポリイソシアネートとしては特開平3-9951号公報明細書に記載のものが挙げられる。これらのうち好ましいものは2,4および／または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)および α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMHD)である。

【0014】(b)を製造するにあたり、活性水素化合物（分子内に活性水素と親水基を有する化合物を含む）とポリイソシアネートの割合は種々変えることが出来るが、活性水素基[OH, NH₂, NH] (b)を水および／またはポリアミンで鎖伸長するときにアルカノールアミンを使用する場合は、-NH₂または=NHのみ活性水素として計算する)とイソシアネート基との当量比は通常1:(1.05～2)、好ましくは1:(1.05～1.5)である。

【0015】(b)を製造するにあつての活性水素含有化合物（分子内に活性水素と親水基を有する化合物を含む）とポリイソシアネートとの反応方法は、各成分を

一度に反応させるワンショット法または段階的に反応させる多段法〔活性水素含有化合物の一部（たとえば高分子ポリオール）とポリイソシアネートを反応させてNCO末端プレポリマーを形成したのち活性水素含有化合物の残部を反応させて製造する方法〕のいずれの方法でもよい。(b)の合成反応は通常40～140℃、好ましくは60～120℃で行われる。また上記プレポリマー化反応は、イソシアネートに不活性な有機溶剤（たとえばアセトン、トルエン、ジメチルホルムアミドなど）の中で行ってもよく、反応の途中または反応後に該溶剤を加えてよい。

10 10

【0016】本発明における水性ウレタン樹脂(B)は、上記の方法で得られた親水基を有するウレタンプレポリマー(b)を公知の方法（アニオン形成性基の場合は塩基で中和してアニオン基を形成する方法、カチオン形成性基の場合は4級化剤でカチオン基を形成する方法や酸で中和してカチオン基を形成する方法）で処理した後、水中に溶解することにより水性ウレタン樹脂が得られるものであり、好ましくは、該(b)（この場合(b)はNCO末端プレポリマーに限定される）を公知の方法（アニオン形成性基の場合は塩基で中和してアニオン基を形成する方法、カチオン形成性基の場合は4級化剤でカチオン基を形成する方法や酸で中和してカチオン基を形成する方法）で処理した後、水および／またはポリアミンで鎖伸長しながら水中に溶解することにより得られるものである。

20 20

【0017】(B)の平均官能基数を2未満とする方法としては、例えば前記(b)の合成段階で、分子内に活性水素を1個有する化合物〔モノアルコール（たとえばメタノール、ブタノール）またはモノアミン（たとえばブチルアミン、ジブチルアミン）〕を併用する方法や、(b)（この場合(b)はNCO末端プレポリマーに限定される）を水および／またはポリアミンで鎖伸長するときにモノアミン（たとえばブチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン）を併用する方法が挙げられる。(B)の平均官能基数が2以上になると、得られる(B)がゲル状になったり、顔料の分散性が悪くなるので好ましくない。上記でいう平均官能基数とは、(B)における一分子当たりの鎖伸長反応に寄与したNCO基の平均個数である。

30 30

【0018】本発明における(A)と(B)の比率は、(A)の重量に対して(B)が、0.1～10倍である。(B)の比率が0.1倍未満では、(A)が十分に分散されないため安定な水性顔料分散体が得られない。一方、(B)の比率が10倍を超えると水性顔料分散体の安定性は問題とならないが、分散体中の(A)の濃度が低くなるので水性塗料や、水性印刷インキの着色機能が低下する。通常10倍以下で安定かつ着色機能に優れた水性顔料分散体が得られる。

40 40

【0019】(A)と(B)とを混合して水性顔料分散

50 50

体を得る方法としては、アトライザー、サンドミル、三本ロール、ボールミルなどに、(A)と(B)を一括で混練する方法、予め(A)を仕込んでおき(B)を少しづつ配合し混練する方法、あるいは予め(B)を仕込んでおき(A)を少しづつ配合し混練する方法が挙げられる。

【0020】本発明の水性顔料分散体には、必要に応じて水性樹脂、染料、有機改質剤、安定剤、分散剤、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、凍結防止剤および増粘剤などの添加剤を加えることができる。これらの具体例としては下記のものが挙げられる。

水性樹脂：アクリル系、酢酸ビニル系、塩化ビニル系またはウレタン系エマルション、SBR系またはNBR系ラテックス。

染料：直接染料、反応性染料または金属錯体染料。

有機改質剤：フッ素樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末またはウレタン樹脂粉末など。

安定剤：ヒンダードフェノール系、ヒドラジン系、燐系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アキザリックアシッドアニド系またはヒンダードアミン系安定剤。

分散剤：ポリアクリル酸系分散剤。

界面活性剤：ノニルフェノールのエチレンオキサイド付加物などのノニオン界面活性剤。

消泡剤：シリコーン系またはフッ素系消泡剤など。

防腐剤：有機窒素硫黄化合物系または有機硫黄ハロゲン化合物系防腐剤など。

凍結防止剤：エチレングリコール、プロピレングリコールなど。

増粘剤：セルロース誘導体、でんぶん誘導体またはポリビニールアルコールなど。

【0021】また、本発明の水性顔料分散体には、塗膜性能をさらに向上する目的で架橋剤を加えることができる。架橋剤としてはアミノ樹脂〔たとえばメチロール化および／またはアルコキシメチル化された尿素またはメラミン樹脂〕；ポリエポキシ化合物〔たとえばビスフェノールA型グリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型グリシジルエーテル、エチレングリコールまたはポリエチレングリコールグリシジルエーテル、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどにアルキレンオキシド（炭素数2～3）を付加させたもののグリシジルエーテル〕；ポリエチレン尿素化合物（ジフェニルメタンービス-4、4'-N、N'-エチレン尿素など）；ポリイソシアネート系化合物（たとえばIPDIおよびHDIの3量化物などをフェノール、メチルエチルケトオキシムまたはε-カブロラクタムなどでブロックしたポリイソシアネート）などが挙げられる。

【0022】本発明の水性顔料分散体は、顔料分散安定

性および塗膜の耐水性に優れるので水性塗料あるいは水性印刷インキの着色剤として好適に使用される。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、部は重量部、%は重量%を示す。

【0024】製造例1

温度計および攪拌機を付けた加圧重合器に、ポリエチレンアジペートジオール（数平均分子量2000）16
10 2.0部、ジメチロールプロピオニ酸47.6部、n-ブタノール13.8部、IPDI176.0部、アセトン400.0部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下80℃で7時間反応してNCO%含有量2.68%のNCO末端ウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。得られたアセトン溶液を30℃に冷却してトリエチルアミン35.9部を加えた。つぎに水742.9部を該アセトン溶液に加え、減圧下50～60℃でアセトンを除去し、固体分35.0%、粘度60cp/25℃の水溶性ウレタン樹脂1142.9部(C)を得た。

【0025】製造例2

温度計および攪拌機を付けた加圧重合器に、ポリエチレンアジペートジオール（数平均分子量2000）17
3.9部、トリメチロールプロパン6.6部、ジメチロールプロピオニ酸47.6部、IPDI171.9部、アセトン400.0部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下80℃で7時間反応してNCO%含有量2.65%のNCO末端ウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。得られたアセトン溶液を30℃に冷却してトリエチルアミン35.9部を加えた。つぎにジエタノールアミン20.0部を水780.09部に溶解したものを該アセトン溶液に加え、減圧下50～60℃でアセトンを除去し、固体分35.0%、粘度230cp/25℃の水溶性ウレタン樹脂1200.0部(D)を得た。

【0026】製造例3

温度計および攪拌機を付けた密閉反応槽に、ポリカブロラクトンジオール（数平均分子量2000）246.7部、1,4ブタンジオール7.4部、トリメチロールプロパン5.1部、ジメチロールプロピオニ酸17.9部、IPDI123.0部、アセトン400部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下80℃で7時間反応してNCO%含有量1.67%のNCO末端ウレタンプレポリマーを得た。得られたアセトン溶液を30℃に冷却してトリエチルアミン13.5部を加えた。つぎに水600.0部を該アセトン溶液に加え、減圧下50～60℃でアセトンを除去し、固体分40.0%粘度350cp/25℃のウレタン樹脂水性分散体1000.0部(E)を得た。

【0027】実施例1

酸化チタン100部、製造例1で得た(C)30部、水70部を配合し、ポールミルで混練して顔料分散体を得た。該分散体100部にブチルセロソルブ、サイメル303(三井サイアナミッド社製、メトキシ化メチロールメラミン)および製造例3で得た(E)を表-1に示す割合で配合したのち、ペイントコンディショナーで均一に混合し、水性塗料を得た。この塗料の貯蔵安定性および塗膜の耐水性の試験を行なった。その結果を表-1に示す。

【0028】実施例2

酸化チタン100部、製造例2で得た(D)30部、水70部を配合し、ポールミルで混練した。以下、実施例*

*1と同様にして水性塗料を作成し、実施例1と同様の試験を行った。その結果を表1に示す。

【0029】比較例1

酸化チタン100部、キャリボンレ-400(三洋化成工業株式会社製、ポリカルボン酸型顔料分散剤)1.2部、水98.8部を配合し、ポールミルで混練して顔料分散体を得た。以下、実施例1と同様にして水性塗料を作成し、実施例1と同様の試験を行った。その結果を表1に示す。

10 【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
顔料分散体	100部	100部	100部
ブチルセロソルブ	2.5部	2.5部	2.5部
サイメル303	2.5部	2.5部	2.5部
製造例3で得た (E)	37.5部	37.5部	37.5部
塗料の安定性	良好 顔料沈降なし	良好 顔料沈降なし	不良 顔料一部沈降
塗膜の耐水性	良好 フクレなし	良好 フクレなし	不良 フクレあり
	つやびけなし	つやびけなし	つやびけあり

【0031】試験方法

塗料の安定性：塗料を25℃で14日間保存し、顔料の沈降の有無を目視観察した。

塗膜の耐水性：塗料をスプレーガンを用いて乾燥膜厚が20μになるようブリキ板に塗布し、180℃で10分間焼き付けたのち、40℃の温水に30日間浸漬後の塗膜表面のフクレ、つやの状態を目視観察した。

【0032】

【発明の効果】本発明の水性顔料分散体は、水性塗料や水性印刷インキの着色剤としての良好な着色性能を発揮するだけでなく、塗料やインキの保存中における顔料の沈降安定性が優れており、また塗膜の耐水性を著しく向上させるので、工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ^b	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 175/00	P H W	8620-4 J		
// C 0 8 G 18/00	N F S	8620-4 J		
18/80	N F M	8620-4 J		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.